Über einige selensaure Salze und die Darstellung der Selensäure.

Von **Karl Ritter v. Hauer,**

Vorstand des chemischen Laboratoriums der k. k. geolog. Reichsanstalt.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 10. November 1859.)

Seit Mitscherlich's Entdeckung der Selensäure im J. 1827 wurden ausser den durch ihn bekannt gemachten Verbindungen keine weiteren Untersuchungen über selensaure Salze veröffentlicht. Seine Arbeiten in der gedachten Richtung haben den Beweis geliefert, dass die an Sauerstoff reichsten Säuren des Selens und Schwefels von gleichem chemischen Typus seien und sich auch in ihren Salzbildungen ganz ähnlich verhalten. Die schwefel- und selensauren Salze gleichen sich ausser in der chemischen Constitution und Krystallgestalt, auch in Hinsicht vieler anderen Eigenschaften, wie der Reactionen, Farbe, Löslichkeitsverhältnisse etc. Ein Unterschied reducirt sich lediglich auf jene minder in die Augen springenden Eigenschaften, wie das specifische und Äquivalentgewicht und die leichtere Reducirbarkeit der Selensäure in ihren Verbindungen, so wie im isolirten Zustande. Keines der Salze, welche Mitscherlich untersucht hat, zeigte eine Ausnahme von dieser fast absoluten Gleichheit, für die kaum ein zweites Beispiel existirt. Die Chromsäure, eine mit der Schwefelsäure in so vielen Beziehungen nahe verwandte Säure, zeigt in ihren Salzbildungen bei weitem nicht jene Übereinstimmung, da sie mit Ausserachtlassung anderer erheblicher Unterschiede mit den Oxyden von der Form R_2O_3 vierfach saure Salze bildet [1]), wie Maus nachgewiesen hat [2]).

[1]) Da Verbindungen von der Form $R_2O_3 . 3CrO_3$ nicht existiren, so vermag die Chromsäure keine Alaune zu bilden und kann selbst nicht ein Theil der Schwefelsäure in den Alaunen durch Chromsäure vertreten werden, worüber ich veranlasst war specielle Versuche anzustellen, da bei mehreren Chemikern die entgegengesetzte Meinung verbreitet zu sein scheint.

[2]) Poggendorff's Annalen, 9. Bd., S. 132; 11. Bd., S. 81.

Der Gegenstand ist indessen nicht erschöpft und schien einer weiteren Untersuchung werth. Denn, betrachten wir die grosse Reihe der bekannten schwefelsauren Salze, so ist ihr gegenüber die Anzahl der bisher dargestellten und genauer untersuchten selensauren Salze nicht sehr ausgedehnt. Es ist noch eine offene Frage, ob jene merkwürdige Analogie sich bei den weiter darstellbaren selensauren Verbindungen constant zeigen werde oder nicht.

Zur Entscheidung dieser Frage habe ich eine beträchtliche Menge Selensäure dargestellt und eine Reihe bisher noch nicht untersuchter selensaurer Salze der Analyse unterworfen.

Bezüglich der Darstellung der Säure selbst fand ich mich veranlasst, ein von den bisher bekannten Methoden abweichendes Verfahren zu suchen, und zwar aus Gründen, die sogleich näher entwickelt werden sollen. Die vorliegende Abhandlung zerfällt somit in zwei Abschnitte, die Gewinnung der Selensäure und die Ergebnisse der Analysen selensaurer Salze.

I. Darstellung der Selensäure.

Nach Mitscherlich's Verfahren wird selenige Säure erhalten durch Lösen von Selen in Salpetersäure, Schmelzen mit salpetersaurem Natron und Auflösen der Schmelze in Wasser. Die Lösung, welche selensaures, salpetersaures und salpetrigsaures Natron enthält, wird unter Zusatz von Salpetersäure zur Zerstörung des letzteren eingekocht, wobei sich wasserfreies, selensaures Natron abscheidet. Die heiss abgegossene und erkalten gelassene Flüssigkeit setzt hierauf Salpeter ab. Die von letzteren Krystallen abgegossene Flüssigkeit scheidet beim weiteren Abdampfen wieder selensaures Natron ab. Dieser Process, bei welchem man abwechselnd selensaures und salpetersaures Natron getrennt erhält, wird so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit aufgearbeitet ist. Man reinigt dann das selensaure Natron durch Umkrystallisiren, fällt durch salpetersaures Bleioxyd und zerlegt letzteres durch Vertheilen in Wasser und Einleiten von Schwefelwasserstoff. Man erhält auf diesem Wege sehr reine Selensäure und der Process geht auch ganz gut, wenn es sich um die Darstellung kleinerer Mengen handelt. Als ich indessen eine Quantität von circa 100 Gramm selensauren Bleioxydes mittelst Schwefelwasserstoff zerlegen wollte, zeigte sich,

dass selbst nach achttägigem Durchstreichen des Gases nur ein verhältnissmässig kleiner Theil zerlegt war. Die Zersetzung wird, wenn einmal eine gewisse Menge Schwefelblei entstanden ist, immer schwieriger, da dieses die Berührung des Gases mit dem unzerlegten Theile verhindert. Mässiges Erwärmen nützte nicht, eben so wenig ein wiederholtes Aufrühren der Masse, da sie vermöge ihres beträchtlichen specifischen Gewichtes sich alsogleich wieder fest zu Boden setzt, und kaum einige Momente im Wasser suspendirt erhalten werden kann.

Auch Berzelius gab eine Vorschrift zur Gewinnung der Selensäure, aus welcher hervorgeht, dass der früher beschriebene, etwas mühsame Process der Abscheidung des selensauren Natrons vom Salpeter vermieden werden könne, indem er die gemischte Lösung unmittelbar durch Bleisalz fällte. Das weitere Verfahren zur Zerlegung der Bleiverbindung ist dasselbe wie früher.

Eine Zerlegung von selensaurem Bleioxyd oder Baryt mittelst Schwefelsäure gibt gleichfalls kein günstiges Resultat, da die selensauren Salze hiedurch nur sehr unvollständig zersetzt werden.

Endlich hat noch Heinrich Rose gezeigt [1], dass durch Einleiten von Chlorgas in wässerige selenige Säure, oder zu mit Wasser befeuchtetem Selenpulver, Selensäure und Chlorwasserstoffsäure entstehen, ein Gemenge, das sich nicht abdampfen lässt, ohne dass wieder selenige Säure und Chlor entstehen.

Da Mitscherlich den Beweis geliefert hat, dass die Selensäure durch Schwefelwasserstoff weder in der Kälte, noch auch in der Wärme zerstört werde, so bleibt eine Isolirung der Säure nach diesem Principe jedenfalls die beste. Die Schwierigkeiten, welche hiebei das unlösliche selensaure Bleioxyd verursacht, lassen sich vermeiden, wenn man statt diesem ein lösliches selensaures Metalloxyd erzeugt, dessen Radical durch Schwefelwasserstoff fällbar ist. Ganz vorzüglich geeignet zeigte sich in dieser Beziehung selensaures Cadmiumoxyd, dessen Zersetzung durch Hydrothion ungemein leicht von Statten geht. Es wurde in folgender Weise erhalten:

Selenige Säure wurde mit einer hinreichenden Menge Salpeter so lange geschmolzen, bis keine rothen Dämpfe mehr entwichen. Die in Wasser aufgelöste Masse wurde unter Zusatz von Salpeter-

[1]) Poggendorff's Annalen, 45. Bd., S. 337.

säure zur Zerstörung des salpetrigsauren Alkalis einige Zeit gekocht und dann mit einer Auflösung von salpetersaurem Kalk versetzt. Sind die Flüssigkeiten concentrirt, so entsteht alsogleich ein krystallinischer Niederschlag von selensaurem Kalk, der kaum löslicher als Gyps ist. Durch Eindampfen auf ein kleines Volum scheidet sich der Rest des selensauren Kalkes ziemlich vollständig ab. Zur Reinigung wurde er neuerdings in Wasser gelöst und durch Erhitzen der Lösung gefällt. Das Salz ist nämlich in heissem Wasser minder löslich als in kaltem. Ein Äquivalent des getrockneten selensauren Kalkes wurde nun mit überschüssigem oxalsauren Cadmiumoxyd gemengt und mit Wasser gekocht. Es findet hiebei eine vollständige Umsetzung Statt, indem oxalsaurer Kalk und selensaures Cadmiumoxyd entstehen. Die Wechselzersetzung geht am schnellsten vor sich, wenn man das oxalsaure Salz in frisch gefälltem Zustande anwendet. Die Gegenwart desselben wirkt, wielange man immer kocht, nicht reducirend auf die Selensäure. Von der Beendigung des Umtausches der Bestandtheile ist es leicht sich die Überzeugung zu verschaffen, wenn man eine kleine Quantität der Flüssigkeit in einer Eprouvette mit Schwefelammonium versetzt, vom gefällten Schwefel-Cadmium abfiltrirt, und das Filtrat mittelst oxalsaurem Ammoniak auf einen Gehalt an Kalk prüft.

Erhält man keine Reaction, so ist der Process beendigt. In die vom oxalsauren Kalke befreite Flüssigkeit wird nunmehr ein Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch eine rasche und vollständige Fällung erzielt wird. Durch Trennung der Flüssigkeit vom gefällten Schwefel-Cadmium und Erhitzen derselben zur Austreibung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes erhält man reine Selensäure.

Statt des oxalsauren Cadmiumoxydes könnte selbstverständlich auch oxalsaures Kupferoxyd in gleicher Weise angewendet werden, ich zog indessen ersteres vor, weil die Filtration grosser Mengen von Schwefelkupfer wegen seiner leichten Oxydirbarkeit stets lästig ist, während Schwefel-Cadmium sich ganz unverändert erhält.

Zur Überzeugung der Vollständigkeit bei der Umsetzung zwischen dem selen- und oxalsauren Salze wurden aus 1·697 Gramm selensauren Kalkes nach dem beschriebenen Verfahren die Selensäure isolirt, und ihre Menge durch Fällung mit Chlorbaryum bestimmt. Es wurden erhalten 2·139 Gramm selensaurer Baryt $=$ 0·973 Gramm Selensäure.

Die in 1·697 Gramm selensauren Kalkes wirklich vorhandene Menge der Säure beträgt 0·987 Gramm, da das Salz analog dem Gyps 2 Äquivalente Wasser enthält. Die Ausbeute betrug sonach 98·58 Procent der im Kalksalze enthalten gewesenen Säure. Zu dieser Probe diente getrocknetes oxalsaures Cadmiumoxyd ($C_4Cd_2O_8 + 4$ aqu.). Arbeitet man mit frisch gefälltem oxalsauren Salze, so geht die Umsetzung rascher von Statten und die Ausbeute beträgt nicht unter 99 Percent der angewandten Säure.

Aus den Mutterlaugen vom abgeschiedenen selensauren Kalk, lässt sich das noch rückständige Selen nach bekannten Methoden leicht wieder gewinnen. Ich habe in dieser Weise mehr als 100 Gramm Selen in Säure verwandelt, welche zu den folgenden Versuchen diente.

II. Synthese und Analyse selensaurer Salze.

Die Darstellung wurde durch Auflösen der betreffenden reinen kohlensauren Salze, oder frisch gefällter Hydrate in der freien Säure, und Verdunstenlassen der Lösungen bewerkstelliget. Die Analyse geschah nach bekannten Methoden, die Bestimmung der Selensäure mittelst Baryt. Da der durch Fällung mittelst salpetersauren Baryt erhaltene Niederschlag schwierig auszuwaschen ist, so wurde hiezu Chlorbaryum angewandt. Der hiedurch entstandene Niederschlag setzt sich bei gewöhnlicher Temperatur vollständig und leicht ab, und lässt sich mit heissem Wasser rasch auswaschen. Nach dem Trocknen wurde der selensaure Baryt vom Filter möglichst getrennt und nur so weit erhitzt, um von der vollständigen Entwässerung versichert zu sein, das Filter aber für sich verbrannt. Man erleidet auf diese Art keinen Verlust durch Reduction.

1. Selensaures Natron.

Mitscherlich erhielt beim Abdampfen der wässerigen Lösung über 40° C. wasserfreies selensaures Natron, ganz analog dem wasserfreien, schwefelsauren Natron [1].

Ich erhielt durch freiwilliges Verdunstenlassen der Lösung grosse durchsichtige Krystalle von der Form des schwefelsauren Natrons mit 10 Äquivalenten Wasser.

[1]) Poggendorff's Annalen, 17. Bd., S. 138.

1·401 Gramm gaben 1·070 Gramm selensauren Baryt = 34·76 Procent Selensäure.

Dies entspricht der Formel:

$$NaO \,.\, SeO_3 + 10\, HO.$$

			Theorie:		Versuch:
1 Äquivalent	NaO	31	16·75		
1 „	SeO_3	64	34·59		34·76
10 „	HO	90	48·64		
		185	99·98		

Das Salz verwittert eben so rasch und leicht wie die analoge schwefelsaure Verbindung.

2. Selensaurer Kalk.

Beim Erwärmen der wässerigen Lösung scheidet sich das Salz in durchsichtigen, dem Gyps ähnlichen Nadeln aus. Sie sind in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem. Bei langsamem Abdampfen erhält man die Krystalle ziemlich gross.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes gab folgende Resultate:

0·866 Gramm verloren durch mässiges Erhitzen 0·175 Gramm = 16·81 Procent Wasser. Der Rückstand gab nach dem Auflösen 0·478 Gramm kohlensauren Kalk = 25·64 Procent Kalk. Dies führt zu der Zusammensetzung des Gypses:

$$CaO \,.\, SeO_3 + 2\, HO$$

			Theorie:		Versuch:
1 Äquivalent	CaO	28	25·45		25·64
1 „	SeO_3	64	58·18		57·55
2 „	HO	18	16·36		16·81
		110	99·99		100·00

Der selensaure Kalk verhält sich auch in der Beziehung dem Gyps ähnlich, dass er nach dem Entwässern mit Wasser erhärtet, durch Anziehung des letzteren.

3. Selensaures Nickeloxydul.

Mitscherlich [1]) beschrieb die Krystallform des selensauren Nickeloxyduls analog dem in Quadratoktaëdern auftretenden schwefelsauren Salze mit 6 Äquivalenten Wasser.

[1]) Poggendorff's Annalen, Bd. 12, S. 144.

Auch ich erhielt, selbst beim freiwilligen Verdunsten neutraler Lösungen, stets Quadratoktaëder. Das schwefelsaure Nickeloxydul schiesst unter diesen Umständen bekanntlich in rhombischen Krystallen mit 7 Äquivalenten Wasser an.

1·651 Gramm gaben 1·480 Gramm selensauren Baryt = 40·76 Procent Selensäure und 0·393 Gramm = 23·80 Procent Nickeloxydul, entsprechend der Formel:

$$NiO . SeO_3 + 6 HO.$$

		Theorie:		Versuch:
1 Äquivalent	NiO	37·5	24·11	23·80
1 „	SeO_3	64	41·15	40·76
6 „	HO	54	34·72	35·44
		155·5	99·98	100·00

Die Krystalle sind hart, durchsichtig und sehr glänzend. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, und lassen sich nicht ohne Zersetzung völlig entwässern.

Bei 100° C. erhitzt, werden sie rasch undurchsichtig, von blassgelber Farbe und verlieren 22·37 Procent Wasser, also nahe 4 Äquivalente.

Das schwefelsaure Nickeloxydul ($NiO.SO_3 + 7HO$) hält nach einem speciell zum Vergleiche hierüber angestellten Versuche bei dieser Temperatur fast 3 Äquivalente Wasser zurück, d. h. es verliert 27 Procent Wasser bei 100°. Die Eigenschaft, das Wasser etwas loser gebunden zu enthalten als die analogen schwefelsauren Salze, zeigen mehrere selensaure Verbindungen.

4. Selensaures Nickeloxydul-Kali.

Dieses Doppelsalz wurde erhalten durch Mischen der beiden einfachen Salze und freiwilliges Verdunstenlassen der Lösung. Es schiesst in grossen durchsichtigen Krystallen von der Form der Doppelsulphate der Magnesiumgruppe an. Zur Analyse wurde umkrystallisirtes Salz verwendet.

1·331 Gramm gaben 0·176 Gramm = 13·22 Procent Nickeloxydul und 1·397 Gramm selensauren Baryt = 47·71 Procent Selensäure.

Dies entspricht der Formel:

$$KaO . SeO_3 + NiO . SeO_3 + 6 HO.$$

		Theorie:		Versuch:
1 Äquivalent	NiO	37·5	14·06	13·22
1 „	KaO	47·2	17·69	
2 „	SeO_3	128	47·99	47·71
6 „	HO	54	20·24	
		266·7	99·98	

Auch dieses Salz lässt sich nicht ohne Zersetzung entwässern. Bei 100° C. verliert es 13·35 Procent Wasser oder beinahe 4 Äquivalente.

Einen beträchtlichen Unterschied zeigt das entsprechende schwefelsaure Salz ($KaO. SO_3 + NiO. SO_3 + 6HO$) hiebei, da es nach mehrtägigem Erhitzen bei 100° nur 0·12 Procent Wasser verlor und vollkommen durchsichtig blieb. Das selensaure Nickeloxydul-Kali ist minder leicht löslich, als die es constituirenden Salze und gleicht hierin vollkommen den Doppelsulphaten.

5. Selensaures Cadmiumoxyd.

Es wurde erhalten durch freiwilliges Verdunsten der Lösung. Es bildet kleine, durchsichtige Tafeln, welche keiner Form der Hydrate des schwefelsauren Cadmiumoxydes gleichen. Bringt man eine erhitzte Lösung durch Erkalten zur Krystallisation, so schiessen dieselben Krystalle an. Sie sind unveränderlich an der Luft.

Die Analyse des umkrystallisirten Salzes gab folgende Resultate:

1·637 Gr. verloren durch Erhitzen 0·203 Gr. = 12·40 Proc. Wasser,
2·014 „ „ „ „ 0·247 „ = 12·26 „ „
Im Mittel 12·33 „ „
1·637 Gr. gaben 0·711 Gr. = 43·38 Procent Cadmiumoxyd,
1·773 „ „ 1·697 „ selensauren Baryt = 43·56 Procent Selensäure.

Dies führt zu der Formel:

$$CdO . SeO_3 + 2 HO.$$

		Theorie:		Versuch:
1 Äquivalent	CdO	64	43·84	43·38
1 „	SeO_3	64	43·84	43·56
2 „	HO	18	12·32	12·33
		146	100·00	99·27

Dieses Salz macht sonach eine Ausnahme von den schwefelsauren Verbindungen; ein analoges Hydrat des schwefelsauren Cadmiumoxydes ist nicht bekannt.

Das selensaure Cadmiumoxyd ist sehr leicht löslich, es bildet fast syrupdicke Lösungen, besonders wenn die Flüssigkeit in vollständiger Ruhe bleibt, wobei stark übersättigte Lösungen entstehen. Die Krystalle verlieren weit unter Glühhitze ihr Wasser vollständig, bei 100° C. werden 6·13 Procent Wasser, also genau ein Äquivalent ausgetrieben, und es erübrigt $CdO . SeO_3 + HO$. Ganz ähnlich verhält sich das gewöhnliche schwefelsaure Cadmium-Oxyd $(3CdO . SO_3) + 8HO$. Dies verliert nämlich, wie in einer früheren Abhandlung gezeigt wurde[1]) bei 100° C. 11·84 Procent Wasser, also genau 5 Äquivalente, und es erübrigt $3 (CdO . SO_3 HO)$, das ist für je ein Äquivalent des schwefelsauren Oxydes ein Äquivalent Wasser.

Indem ich mich vorläufig beschränke diese Resultate mitzutheilen, behalte ich mir vor, demnächst die weiteren Ergebnisse meiner Arbeiten in der angedeuteten Richtung der hochverehrten Classe vorzulegen.

---

[1]) Sitzungsberichte der kais. Akademie, XV. Bd., S. 28. Es wurde dort angeführt, das schwefelsaure Cadmiumoxyd verliere bei 100° C. 3 Äquivalente Wasser; dies ist falsch, es soll heissen, es hält diese Wassermenge bei 100° zurück, und verliert 5 Äquivalente